

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-113260

(43)Date of publication of application : 06.07.1983

(51)Int.Cl.

C09D 3/72
// C08G 18/54
C08G 18/62

(21)Application number : 56-209704

(71)Applicant : NIPPON POLYURETHAN KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.12.1981

(72)Inventor : MORIYA KIYOSHI
SHINDO MASANORI

(54) THERMOSETTING COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain titled composition capable of achieving excellent physical properties such as durability, etc. through low-temperature curing, thus applicable to such bases as those of plastic, metal, etc., comprising mainly a reaction product derived from an isocyanate-terminated prepolymer and a specific acrylpolyol.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (I) a polyurethane-acrylic copolymer prepared by the reaction between (A) an isocyanate-terminated prepolymer, a reaction product derived from a polyol having, in one molecule, at least two OH groups and an organic polyisocyanate and (B) an acrylpolyol having, in one molecule, at least two OH groups and a molecular weight $\leq 10,000$ with an equivalent ratio NCO/OH being 1/1.5W1/20, (II) an amino-formaldehyde resin and (III) a metal coordination compound (e.g. titanium acetylacetonate etc.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—113260

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 3/72
// C 08 G 18/54
18/62

識別記号
庁内整理番号
6516—4 J
7016—4 J
7016—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)7月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 熱硬化性被覆組成物

⑯ 発明者 新藤正則

藤沢市大鋸1003

⑰ 特 願 昭56—209704

⑰ 出 願 人 日本ポリウレタン工業株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)12月28日

東京都港区虎ノ門一丁目2番8号

⑲ 発明者 守屋清志

⑲ 代 理 人 弁理士 高木六郎 外1名

横浜市港北区綱島東2—19—14

明 細 書

1 発明の名称

熱硬化性被覆組成物

2 特許請求の範囲

分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオールと有機ポリイソシアネートとの反応生成物であつて、末端基がイソシアネート基であるプレポリマー(a)と、分子中に少なくとも2個の水酸基を有し、分子量が10000以下であるアクリルポリオール(b)を、NOO/OH当量比1/1.5～1/20の範囲で反応せしめて得たポリウレタン、アクリル共重合体とアミノ、ホルムアルデヒド樹脂と金属配位化合物とから成る熱硬化性被覆組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、金属素地基体、プラスチック基体等に対してコーティング剤として通した比較的低温で施付可能な低温硬化性のアミノ、ウレタンアクリル樹脂被覆用組成物に関するものである。

近年各種合成樹脂についての技術革新はめざましく、特に自動車産業に於ては、安全性の向上及

び軽量化等の目的から各種プラスチック、金属の採用が計られている。衝撃吸収機能を有するプラスチック部品はその典型的な一例である。

しかしながら、一般にプラスチックは耐候性が不十分であり、又自動車等の外装品として用いられる場合は各種損傷からの保護或いは美観、劣化防止、デザイン上の必要性から塗装を施されることが多く、この場合の塗料としては、素材の可塑性、耐衝撃復元性、剛性等の諸物性を低下させることなく、強靱で且つ低温での良好な付着性、耐衝撃性、付着性、耐水性、耐薬品性、耐候性、優れた硬度等の性能を有する軟質な塗膜系が要求されているが、これまで上記性能をすべて満足する塗料は得られていない。

プラスチック用塗料としては、ポリウレタン塗料が多く使われているが、たとえば2液型のポリウレタン塗料は、比較的塗膜性能は優れているものの塗装時に2液を計量して混合しなければならぬこと、混合液は低温でも除々に反応するため、定められた時間内に使い切れなければならない等、作

業上に制約を受ける。一方、ブロックイソシアネートを使用した一般型ポリウレタン塗料は純付量が大きいこと、ブロック剤の飛散に伴う光沢の低下等の欠点がある。又末端に水酸基を有するポリウレタン樹脂をアミノ樹脂で架橋させる一般型ポリウレタン塗料は特公昭54-5440号公報で公知であり、既にポリウレタンエラストマー用として実用に供されているが、硬化速度が高く、低温でのたわみ性が乏しい等の欠点が指摘されている。その他に、末端水酸基を有するポリウレタンエステルポリオールとアクリル樹脂をブレンドする例が特公昭54-2667号公報に記載されているが、ポリウレタンエステルポリオールとアクリル樹脂との相溶性が劣るため、硬化塗膜の初期光沢、耐水性、耐薬品性、低屈性、耐候性等を低下させる等欠点がある。かくて、当業者からその改善について強い要望がなされているのが現状である。

従つて本発明の主目的は、ポリウレタンフォームやフォームラバー、エラストマー等の弾性を有

特開昭58-113260(2)

するプラスチック基材及び金属基材への塗布を目的とする、前述の欠点を改良して、低温時のたわみ性、耐候性、付着性、耐薬品性、光沢等の性能が優れ、比較的低温で焼付け硬化することができ、一般型のポリウレタン塗料を提供することである。

本発明者等は、この目的に沿つて鋭意研究検討を重ねた結果、イソシアネート末端プレポリマーに特定のアクリルポリオールを反応せしめたものを成分とすることにより優れた諸特性が得られる事を見出し、本発明を完成するに至つたものである。

即ち本発明は、分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオールと有機ポリイソシアネートとの反応生成物であつて末端がイソシアネート基であるプレポリマー(a)と、分子中に少なくとも2個の水酸基を有し、分子量が10000以下であるアクリルポリオール(b)をNOO/OH当量比1/1.5~1/20の範囲で反応せしめて得たポリウレタン、アクリル共重合体と、アミノ、ホルムアルデヒド

樹脂及び金属配位化合物から成る熱硬化性被覆組成物に関するものである。

本発明に使用できるポリウレタン、アクリル共重合体は、つぎのような2段階の製造過程を経て得ることが出来る。

まず第一段階として有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応せしめてイソシアネート末端プレポリマー(a)とし、第二段階として、該プレポリマー(a)に特定のアクリルポリオール(b)を反応せしめてポリウレタン、アクリル共重合体を得ることができる。又反応は有機ポリイソシアネート、ポリオールアクリルポリオール等を一度に反応せしめる方法によつても行うことができる。

第一段階の反応は、NOO/OH当量比1.05~2.0の範囲で60~90℃にて、3~6時間反応せしめることにより行うことができる。

本発明におけるイソシアネート末端プレポリマーの合成に使用できる有機ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレン

ジイソシアネート(以下HDIという)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIという)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(以下水部MDIという)、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5ナフタレンジイソシアネート、クメン2,4ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、4,4'-クロロ、mフェニレンジイソシアネート、4,4'-イソプロパル、mフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、コロネートHL(日本ポリウレタン工業製商品名)、コロネートL(日本ポリウレタン工業製商品名)、デスモジュールN(バイエル社製商品名)、コロネートEH(日本ポリウレタン工業製商品名)、等及びこれら類似の化合物の単独又は2種以上の混合物が挙げられる。

プレポリマー(a)調製のための有機ポリイソシアネートの相手物質として使用できるポリオールとしては、肉質感、耐候性、適度な硬さを有する面から分子中に2ヶ以上の水酸基を有するポリエステルポリオール又は低歪たわみ性、耐衝撃性、耐水性、伸長性等の向上の面から分子中に2ヶ以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールが使用できる。

ポリエステルポリオールとしては、ε-カプロラク톤を開環重合させたポリカプロラクトンポリエステル、酸とアルコールからのポリエステルポリオール等があり、酸とアルコールからのポリエステルポリオールとしては、この分野で既知のものは全て使えるが、例示すると、酸としてはアジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、アゼライン酸、グルタル酸、テトラクロフタル酸、トリメリット酸、無水ハイミツク酸及びこれら類似のカルボン酸でその単独又は併用で使うことができる。アルコールとしてはエチレングリコール、ブチレングリコール、プロ

特開昭58-113260(3)

ピレングリコール、ヘキサングリコール、ネオペンタングリコール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタングリコール、2-エチル1,3-ヘキサングリコール等のジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール、又はこれら類似のグリコール、の単独又は併用で使うことができる。分子中に窒素原子を有するポリエステルアミドポリオールも有用である。これは前記の酸及びアルコールと有機ポリアミンから合成される。有機ポリアミンとしては、例えばイソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン等のジアミン類が挙げられるがモノエタノールアミン等のアミノアルコールも使用できる。

本発明に使用できるポリエステルポリオールの分子量は300~10000の範囲、特に好ましくは500~4000の範囲である。たわみ性や伸びを改善するには、本質的には直鎖状で比較的高分子量のポリエステルポリオールが有用であるが、分子量が10000以上になると得られた塗料の作業性、スプレー性及び顔料の分散性等が低下し好

ましくなく、又300以下では本発明の目的とする被覆組成物を得ることができない。

またポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシトリメチレングリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等の化合物及びこれら類似の化合物の単独もしくは混合物が用いられる。

これらポリエーテルポリオールは公知の方法で、開始剤としてのポリオール化合物とアルキレンオキサイド化合物、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の化合物及び類似化合物の単独もしくは混合物との付加重合により得られる。

ここでポリオールとしては、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタングリコール、1,4-ブタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、フェニレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタ

エリスリトール、ビスフェノールA等及びこれらと類似の化合物をいう。

ポリエーテルポリオールの分子量は300~10000の範囲で、特に好ましくは500~4000の範囲である。たわみ性や伸びを改善するには本質的には直鎖状で比較的高分子量のポリオールが有用であるが、分子量が大きすぎると得られる塗料の作業性、スプレー性及び顔料の分散性が悪くなる。特に分子量10000以上のポリエーテルポリオールを用いると最終的に得られる樹脂ににごりが発生しやすく、又塗料の貯蔵安定性が悪くなるばかりでなく、最終的に得られる塗膜性能の耐候性に悪影響を及ぼす。

又分子量300以下では本発明の目的とする被覆組成物を得ることができない。

ポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとの混合物を使用することもできる。この場合の混合比は任意である。

次に第二段階の反応では、第一段階で得られたイソシアネート末端プレポリマー(a)と、分子中に

特開昭58-113260 (4)

少なくとも2個の水酸基を有する特定のアクリルポリオール(b)を NCO/OH 当量比 $1/1.5 \sim 1/20$ の範囲で反応せしめて末端に水酸基を有するポリウレタン・アクリル共重合体を得ることができる。

イソシアネート末端プレポリマーとアクリルポリオールとの反応は公知の方法で行うことができ、 NCO/OH 当量比が $1/1.5$ より大になると分子量が大きくなりすぎると同時にビニル結合とイソシアネート基との副反応が生じ、貯蔵安定性の低い樹脂液が得られたり、場合によつてはゲル化したりする等好ましくない傾向を示すようになり又、 $1/20$ より小になると塗膜の低温たわみ性、伸び等が低下する傾向を示すようになる。

第二段階の反応に使用できる特定のアクリルポリオール(b)としては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸、アクリル酸等の重合性ビニルモノマーの単独又は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ

クリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2エチルヘキシル、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリルニトリル等との混合物の形態で、或は反応生成物たるアクリル樹脂重合体又は共重合体等がある。

これらの水酸基価として50以上、酸価1~40、分子量500~10000のアクリルポリオールを使用することができる。水酸基価が50以下の場合、分子量と官能度との均衡を保つことが出来ず、又酸価が40より大になると、塗料化後の貯蔵安定性を低下させ、かつ耐水性に悪影響をおよぼす傾向を示すようになり、酸価が1より小になると硬化性付着性等が劣るようになる。

分子量が10000以上になると低温性、耐衝撃性、相溶性等が特に劣る傾向を示すようになり、分子量が500以下になると低温性、耐衝撃性、相溶性耐水性等が低下する傾向を示すようになる。

又、アクリルポリオールのガラス転移温度(以下、 T_g という)の低いものを使用することにより、本発明の目的とする効果を更に発揮することができる。従来使用されているアクリルポリオールはガラス転移温度が $20^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ であるのに対し、本発明においてはガラス転移温度が $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ のアクリルポリオールを使用するものである。かくて、従来得られなかった低温における優れた諸物性、例えばたわみ性、相溶性、伸展性等をもつようになり、且つ最終塗膜の性能が向上した。

このようにして得られたポリウレタン・アクリル共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる平均分子量は5000~50000の範囲で、特に好ましくは10000~40000の範囲のものである。分子量が5000以下では塗膜の物理的強度、耐久性、低温たわみ性等に欠点があり、50000以上では塗膜作業性、層間付着性が低下する。

ポリウレタン・アクリル共重合体の水酸基価は20~250の範囲であることが好ましい。水酸

基価の値は硬度、耐水性、耐薬品性、耐ガンソリン性等に影響を及ぼし、水酸基価が20以下になると耐水性、耐薬品性、耐候性、耐ガンソリン性等が低下する傾向を示すようになり、水酸基価が250以上では、低温性、耐衝撃性、耐水性、耐薬品性等が低下する傾向を示すようになる。

本発明のポリウレタン・アクリル共重合体はアミノ・ホルムアルデヒド樹脂及び金属配位化合物を配合して用いられる。

アミノ・ホルムアルデヒド樹脂の配合割合はポリウレタン・アクリル共重合体の骨格やこれを得るために使用したポリオールの種、或いは要求される塗膜性能により定められるが、ポリウレタン・アクリル共重合体100重量部に対してアミノ・ホルムアルデヒド樹脂5~100重量部が望ましい。一般にアミノ・ホルムアルデヒド樹脂の増加分に伴い塗膜は硬いものになる。

また金属配位化合物の配合割合は、ポリウレタン・アクリル共重合体とアミノ・ホルムアルデヒド樹脂との混合固型分100重量部に対して、

0.1 ~ 3.0 重量部の範囲が好ましい。0.1 重量部以下では架橋性に効果が認められず、3.0 重量部以上では貯蔵時の塗料層色が認められ、かつ塗料の安定性に問題があることと、熱、紫外線により変色があり耐候性に悪影響を及ぼし又耐水性、耐薬品性等が劣る。好適な添加量を適することにより塗膜の接着力の向上、硬化促進、耐水性、耐薬品性の向上、作業性の向上等が認められた。

ポリウレタン、アクリル共重合体はアミノホルムアルデヒド樹脂と組合わせて使用するが、例えば1価アルコールでエーテル化したアミノホルムアルデヒド樹脂の場合には、該樹脂におけるアミノ化合物としてはメラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステアロググアナミン、スピロググアナミン等があげられる。

アミノホルムアルデヒド樹脂のエーテル化に使用されるアルコールはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル等の1価アルコールでこれは低温での反応が脱ホルマリン反応よりエーテル交換反応が主体に起るため、低炭素

ルミニウム-ジ-ブトキシドモノメチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-イソプロポキシドモノエチルアセトアセテート等及びこれら類似の化合物。

本発明のポリウレタン、アクリル共重合体と、アミノ、ホルムアルデヒド樹脂及び金属配位化合物の配合から成る被覆用組成物の使用に当つては、必要に応じて触媒を用いてもよい。酸触媒としては、塩酸、リン酸、リン酸ジメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリクレシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、スルファニル酸、シクロヘキシルスルファミン酸、ナフタリンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ジナフタレンジスルホン酸、ジナフタレンモノスルホン酸、アミノフェノールスルホン酸等があげられる。酸触媒の添加量は全樹脂量に対して0.4 ~ 5.0 重量部の範囲が好ましい。酸触媒の量が0.4 重量部以下では硬化性にほとんど効果が認められ

特開昭58-113260 (5)

数の1価アルコールでエーテル化したアミノ、ホルムアルデヒド樹脂の方が反応が早く起るためである。

更に本発明に用いられる金属配位化合物として第Ⅲ族、第Ⅳ族金属の金属配位化合物が挙げられる。代表的な化合物を例示すると、次のとおりである。

チタンアセチルアセトネート、チタンオクテレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンオクテレングリコレート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミンネート、チタントリイソステアレート、チタンジブタクリレート、チタンジメタクリレート、チタンジ(キユミルフェノレート)オキシアセテート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムアンモニウムラクテート、そしてアルミニウムアルコール、アルミニウムキレート等については、たとえばアルミニウム-ジ-ブトキシド-モノ-エチルアセトアセテート、ア

リウム-ジ-ブトキシドモノメチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-イソプロポキシドモノエチルアセトアセテート等及びこれら類似の化合物。

本発明に係る組成物は、必要ならは溶媒、無機あるいは有機の着色顔料、充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、界面活性剤等を配合する事が出来る。

又塗装にあつては通常のエアースプレー、エアレスプレー、静電塗装、ロールコーター、カーテンフローコーター等を利用することができる。多くの場合70℃~120℃と比較的低温の領域で5分~60分の焼付けで硬化させるのが普通である。120℃以上で焼付けを行う場合には、酸触媒を減らすか、または配合しない組成物となすことができる。基材としてポリウレタンフォームやフォームラバーエラストマー等の弾性体が通している。しかして、本発明の被覆組成物は低温硬化で耐久性が得られるという特徴のため、従来困難であつた木材、合板、紙に対して弱い素材、各種プラスチック類、金属類、外装材等の基材に対しても適用できるという利点がある。

本発明を更に実施例により説明するが、本発明がこれらに制限されるものでない。尚実施例において全ての部及び量は特に断らない限り重量部および重量多である。

ポリエステルポリオール製造、製造例1~4
(表1)

温度計、攪拌機、脱水装置及び不活性ガス導入管を備えた反応器に、表1の原料を仕込み、窒素ガスを吹込みながら攪拌を行い、150℃に昇温後は、1時間に20℃昇温するように加熱を続け、反応を行い、210~220℃で水の留出が止つたら減圧反応を行い、酸価を測定し5以下になったとき、反応を終了した。得られたポリエステルポリオールの酸価、水酸基価を表1に示した。

アクリルポリオールの製造、製造例5~7(表2)

温度計、攪拌機、冷却器及び滴下ロートを備えた反応器に表2に示す原料の1/2量を仕込み、攪拌しながら100~110℃に昇温し、更に残りの原料を滴下ロートから3時間を要して滴下した。

各々の反応条件で反応せしめ、酢酸ブチルを加えて固形分50%に希釈した。得られた生成物の水酸基価と分子量を表3に示した。

比較例1は、アクリルポリオールとして、分子数20,000と大きく、 T_g が約70℃と高いものを用いた。

比較例3は、ポリウレタン、アクリル共重合体の合成に於て NCO/OH 当量比1.0で行つた。

比較例4は、同合成に於て当量比1/23.3で行つた。

比較例2(表3)

実施例1と同様の装置と方法で表3に示した割合の原料を用いてイソシアネート末端プレポリマーを得、該プレポリマーとアクリルポリオールをブレンドして溶剤(表3の割合)を加え比較試料とした。

塗料用樹脂組成物の調製(表4)

表3に示した実施例1~8、比較例1, 2, 4のポリウレタン、アクリル共重合体を表4に示した如く配合して塗料組成物を調製した。実施例か

特開昭58-113260(6)

滴下終了後4時間、100~110℃に保ち、次いで表2に示す割合に対して別にアジソプロピロニトリル1部と酢酸ブチル10部との混合物を滴下し80℃で3時間反応せしめた。得られたアクリルポリオールの水酸基価及び分子量を表2に示す。又、 T_g は次の実験式より計算して決定した。

$$1/T_g = \sum W_n / T_{gn}$$

上式において、

T_g : 共重合体のガラス転移温度(絶対温度)、

W_n : nモノマーの重量分率、

T_{gn} : nモノマーのガラス転移温度(絶対温度)

である。

実施例1~8、比較例1, 3, 4(表3)

温度計、冷却器及び攪拌機を備えた反応器に、表3に示したイソシアネート末端プレポリマー合成用の原料を仕込み、各々の反応条件で反応せしめて該プレポリマーを得た。

次に表3に示したアクリルポリオールを加え、

ら得られた塗料組成物の被膜は特に低湿たわみ性及び密着性の優れたものであつた。比較例の被膜はこれらの物性が遠かに劣つていた。
比較例5は、分子数17,000のアクリルポリオールを配合した場合を示す。

比較例6は金属配位化合物を交えたものである。塗料の調製及び塗膜試験(表5)

表4に示す各塗料用樹脂組成物100部に対してタイペークR-930(石原産業製メチル型酸化チタンの商品名)33.3部、インプタノール/シクロヘキサノン/キシレン(10/70/20重量比)75.0部イルガノックス1010(チバガイギー製酸化防止剤)0.17部及びテヌビン328(チバガイギー製紫外線吸収剤)0.17部をレッドグビルにて分散せしめ得られた熱硬化性塗料をポリウレタンプラスチックにエアスプレー装置を用いて塗布し、しかる後、110℃で30分焼付けた。このようにして得られたものについて塗膜物性の試験を行つた。結果を表5に示した。

表 1

	1	2	3	4
ヘキサジカール	177	118	118	118
ネオペンチルグリコール	162	108	108	108
水添ビスフェノールA		1750	1750	1750
モノエタノールアミン				120
イソフタル酸	208	576	498	500
セベシロン	254	701	606	606
外水酸	透明粘液体	同左	同左	同左
	71	70	110	105
	4	3	2	2

表 2 特開昭58-113260 (7)

	5	6	7
2ヒドロキシプロピル メタクリレート	157.5		20
2ヒドロキシ・エチル メタクリレート		40	30
アクリル酸ブチル	90	49	15
メタクリル酸メチル	624		5
アクリル酸	5.0	5.0	20
メタクリル酸 2-エチルヘキシル			29
スチレン		10	
アジソンプロ ニトリル	15.0	4.0	4.0
キシレン	90	36	34.7
酢酸ブチル	120	26	24.7
外 観	透明粘液体	同左	同左
水 酸 基 価	119	123	120
酸 価	7.2	22.9	9.5
分 子 量	1500	2500	3500
TP (°C)	10	-5	12

表 3

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ポリエステルポリオール	372 ¹⁾	381 ²⁾	477 ³⁾	519 ⁴⁾	378 ⁵⁾	299 ⁶⁾	229 ⁷⁾	530 ⁸⁾	497 ⁹⁾	350 ¹⁰⁾	372 ¹¹⁾	381 ¹²⁾
ポリエーテルポリオール	211 ¹⁾	210 ²⁾					1863 ⁷⁾				211 ¹¹⁾	210 ¹²⁾
HDI ¹⁾	100	100	100	100				100	100	356	100	100
IPDI ²⁾					100							
ハイレンW ³⁾						100	100					
酢酸ブチル	683	691	577	619	478	399	515.3	630	597	385.6	683	691
DBTDL	0.07	0.05	0.05	0.05	0.1	0.08	0.1	0.1	0.1	0.1	0.07	0.05
イルガノックス1010	27	27	27	27	27	30	30	30	30	30	27	27
反 応 温度(°C)	75	70	75	80	75	75	75	75	75	75	75	70
反 応 時間(hr)	4	5	4	4	4	5	5	5	5	5	4	5
外 観	透明液体	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
NOO含有率(%)	0.6	0.6	0.8	0.67	0.8	0.94	0.63	0.5	0.7	—	0.6	0.6
固 型 分(%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ポリマー	136R8	1385	1157	1241	959	8010	1034	1263	1194	771.2	136R5	1385
アクリルポリオール	553 ¹⁾	541 ²⁾	180 ³⁾	200 ⁴⁾	517 ⁵⁾	503 ⁶⁾	43R2 ⁷⁾	810 ⁸⁾	1340 ⁹⁾	1224 ¹¹⁾	92 ¹²⁾	2100 ¹³⁾
酢酸ブチル	110.6	108	360	40	103	100	87.7	162	—	24.5	18.4	420
反 応 温度(°C)	75	80	70	75	75	70	75	75	75	75	75	80
反 応 時間(hr)	7	7	7	8	7	7	7	8	7	7	7	7
外 観	透明液体	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
水 酸 基 価	27	27	61.4	91	32	35	26.5	34.3	22	32	—	63.3
分 子 量	40000	38000	18000	85000	25000	24000	35000	21000	35000	—	—	15000
固 型 分(%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

- 1) 製造例1のポリエステル
2) " 2 " "
3) " 3 " "
4) " 4 " "

- 5) PTO-100 日本ポリウレタン工業製、分子量850
6) PTO-200 " " 1150
7) 日本ポリウレタン工業製
8) フェバーヘイ製
9) デュポン製水添MDI

- 10) 製造例5の、アクリル
11) " 6 " "
12) " 7 " "
13) ヒタロイド3008
日立化成工業製分子量20000

特開昭58-113260 (8)

表 4

		実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	4	5	6
施 料 用 樹 脂	ポリウレタン・アクリル共重合体	2030	2030	3300	1480	1580	1400	1660	2230	2534	9181	3900	1899 ¹⁾	2030 ¹⁾
	サイメル325 ¹⁾	380			276	296		311		410	160		392	507
	サイメル370 ¹⁾		346				239					667		
	ユーバン60R ¹⁾			990										
	ユーバン10R ¹⁾								669					
	チタンアセチルアセトネート	50			31							366		
	ジルコニウムアセチルアセトネート		40							625	226		50	
	チタンラクチートエチルエステル			349										
	チタンオクテングリコレート					43		70						
	アルミニウムアルコラート						20		50					
成 分	A-801 ¹⁾												190	
	ペラトルエンスルホン酸	130	130	160	80	100	80	100	140	164		180		142
	酢酸ブチル	278	303	35	197	220	201	257	50	309	119	5435	285	304
	外 観	無色透明液体	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	粘度 (ガードナー)	X~Z	X~Z	V~Y	V~Y	V~Z	W~Z	X~Z	X~Z	X~Z	W~Z	X~Z	W~Z	X~Z
物 質	固 形 分 (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

1) 三井東圧化学製メチル化メラミン樹脂
樹脂分80%の商品名

2) 三井東圧化学製メチル化メラミン樹脂
樹脂分88%の商品名

3) 三井東圧化学製イソブチル化メラミン樹脂
樹脂分50%の商品名

4) 三井東圧化学製ブチル化尿素樹脂
樹脂分50%の商品名

5) 大日本インキ化学工業製アクリルポリオール
樹脂分50%の商品名

6) 実施例2のポリウレタン・アクリル共重合体
7) 実施例1のポリウレタン・アクリル共重合体

表 5

試験項目	試料	測定条件	実 施 例								比 較 例					備 考
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	4	5	6	
膜厚 (μ)			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	JIS K5400 67
初期光沢		60°鏡面反射(I)	90	90	90	91	90	90	90	85	83	90	87	90	90	
付着性		2mmゴペン目(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	JIS K5400 615
耐熱性	-30℃	デュボン式(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	JIS K5400 613, 3B版
耐熱性	20℃	1/2インチφ×500mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
屈曲性	-30℃	1/2インチφ(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	JIS K5400 616
耐水性	40℃付着	(II)	95	95	93	94	92	93	93	95	90	91	90	88	90	JIS K5400 67
耐水性	×10日耐熱(20℃)	(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	JIS D 202A5
耐水性	屈曲 (20℃)	(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐薬品性	50℃付着	(II)	98	98	98	96	98	98	95	95	90	89	90	85	88	肉眼による
耐薬品性	0.1N苛性ソーダ	スポンジ空欄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐薬品性	0.1N 塩酸	24hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	肉眼による
耐薬品性	0.1N H ₂ SO ₄		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐ガンリン性	浸漬20℃×4hr		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	肉眼による
耐熱性	600hr	光沢保持率(II)	75	77	76	80	78	75	79	75	60	60	60	60	65	日本塗料検査協会、 塗料試験法第2 JIS Z 8730
耐熱性	照 射	△YI	2.0	1.7	2.0	2.0	1.5	2.1	2.0	1.5	2.7	2.5	2.2	2.8	2.0	
耐熱性	照 射	△E	1.0	1.0	1.1	1.3	1.5	0.8	0.8	1.0	2.2	2.3	2.2	2.2	1.0	JIS Z 8730
耐熱性	付着	(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐熱性	衝撃 (20℃)	(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	JIS Z 8730
耐熱性	衝撃 (20℃)	(II)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

○印 異状なし、△ へんこん、

1) サンシヤイン型 ウェザオメーター 温度63±3℃ 降雨18分/120分

昭 64. 1. 18 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 209704 号(特開 昭 58-113260 号, 昭和 58 年 7 月 6 日 発行 公開特許公報 58-1133 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C09D 3/72		7038-4]
// C08G 18/54		7602-4]
18/62		7602-4]

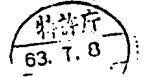
補正の内容

1. 明細書第9頁第13乃至第14行「ブチレンオキサイド、アロピレンオキサイド等」を「ブチレンオキサイド等」と訂正します。
2. 同第12頁第3行「ナルアクリル酸イソブナル、」を「ナル、アクリル酸イソブナル、」と訂正します。
3. 同第12頁第16行「硬化性付着性等」を「硬化性、付着性等」と訂正します。
4. 同第12頁第20行「相溶性耐水性等」を「相溶性、耐水性等」と訂正します。
5. 同第15頁第18行「イソブナル等」を「イソブナル等」と訂正します。
6. 同第22頁第6行「・・・を突えた・・・」を「・・・を加えない場合の・・・」と訂正します。
7. 同第22頁第4行「紫外吸収剤」を「紫外線吸収剤」と訂正します。

手 続 補 正 書

昭和 63 年 7 月 8 日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿
 事件の表示 昭和 56 年 特 許 願 第 209704 号
 発明の名称 熱硬化性被覆組成物
 補正をする者 事件との関係 特許出願人
 名称 日本ポリウレタン工業株式会社
 代理人
 住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 星宝ビル
 氏 名 弁護士(6228) 高 木 六
 住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 星宝ビル
 氏 名 弁護士(6363) 高 木 文
 補正命令の日付 昭和 年 月 日
 (発送日 昭和 年 月 日)
 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の補



手 続 補 正 書

昭和 63 年 10 月 13 日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿
 事件の表示 昭和 56 年 特 許 願 第 209704 号
 発明の名称 熱硬化性被覆組成物
 補正をする者 事件との関係 特許出願人
 名称 日本ポリウレタン工業株式会社
 代理人
 住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 星宝ビル
 氏 名 弁護士(6228) 高 木 六
 住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 星宝ビル
 氏 名 弁護士(6363) 高 木 文
 補正命令の日付 昭和 63 年 8 月 4 日
 (発送日 昭和 63 年 9 月 27 日)
 補正の対象 昭和 63 年 7 月 8 日付提出の特許請求の範囲の補正の内容及び補



昭 64. 1. 18 発行

補正の内容

1. 昭和63年7月8日付提出の手段補正書における補正
の内容第7項、すなわち「7. 同第22頁第4行. . .
. . . します。」を削除し、その代りに次のとおり補正
します。
7. 同第22頁下から第7行「紫外吸収剤」を「紫
外線吸収剤」と訂正します。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**